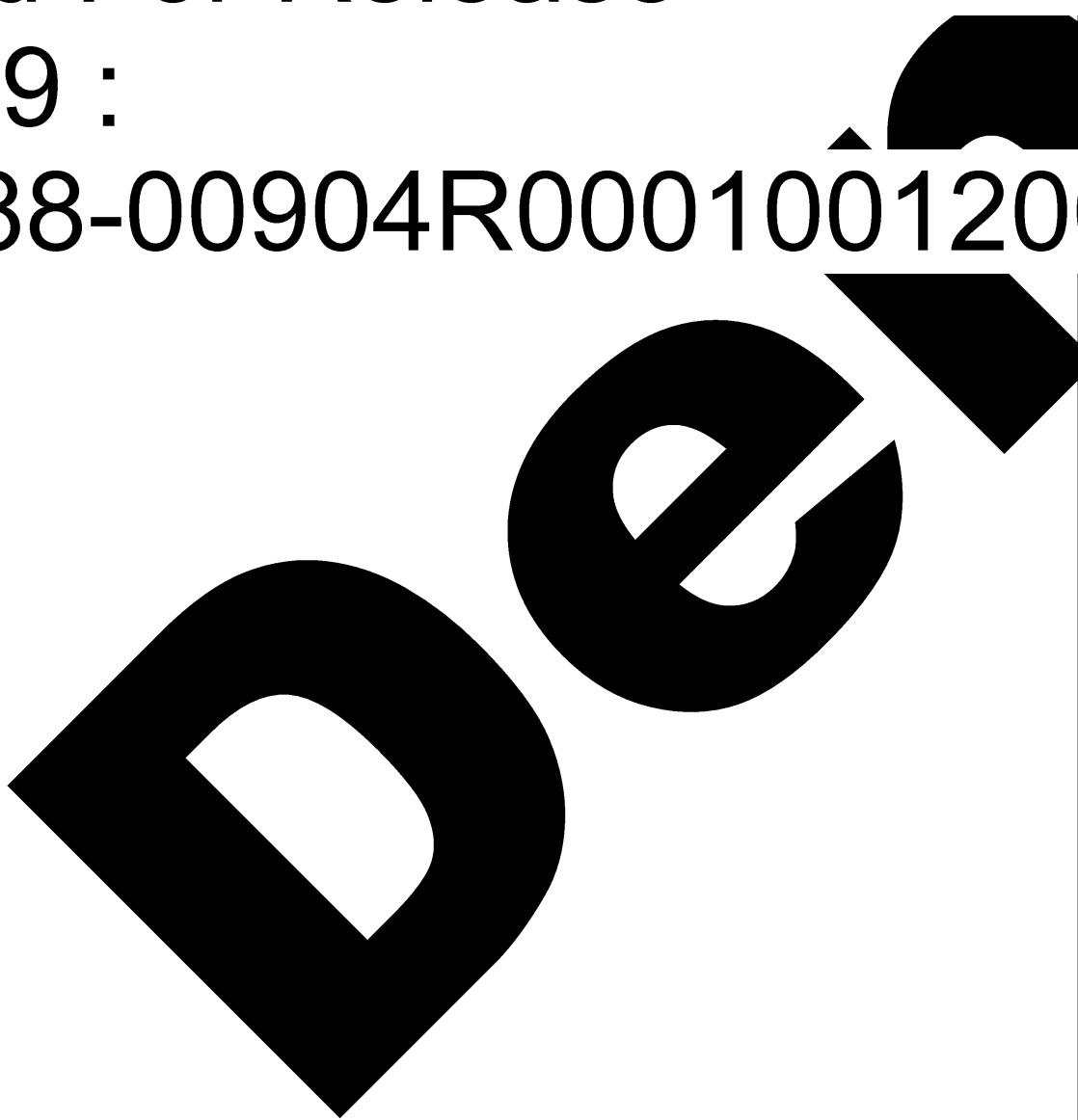
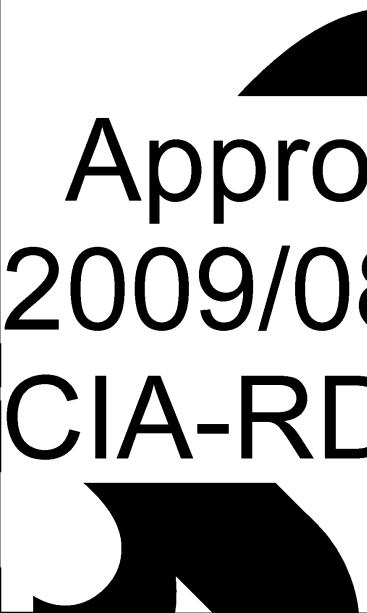


Approved For Release STAT  
2009/08/19 :  
CIA-RDP88-00904R000100120



Approved For Release  
2009/08/19 :  
CIA-RDP88-00904R000100120





**Вторая Международная конференция  
Организации Объединенных Наций  
по применению атомной энергии  
в мирных целях**

A/CONF/15/B/2217  
USSR  
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

25 YEAR RE-REVIEW

**РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ**

**Б.А.Алексеев, С.Ф.Булыгин, В.С.Золотарев,  
Б.В.Панин, Е.С.Черноротов, Г.Я.Щепкин**

Разделенные стабильные изотопы редкоземельных элементов представляют значительный интерес при изучении их ядерных свойств. Некоторые из них приобретают значение и как исходные продукты для получения радиохимически чистых изотопов с высокой удельной активностью.

В настоящее время единственным приемлемым способом получения изотопов редкоземельных элементов является разделение их электромагнитным методом, уже достаточно широко использованным для этой цели. До последнего времени не поступало лишь сообщений о "количественном" разделении изотопов европия, эрбия, иттербия и лютения.

В настоящем докладе мы хотим остановиться на некоторых особенностях разделения изотопов редкоземельных элементов на основании опыта работы на наших установках. Эти особенности могут приобрести существенное значение как-раз теперь, когда возникает необходимость в систематическом обеспечении научных исследований достаточными количествами изотопически обогащенных препаратов.

**Выбор исходных рабочих веществ**

Опубликованные работы по разделению изотопов редкоземельных элементов основывались на применении, в качестве рабочих веществ, хлоридов соответствующих чистых элементов (I,2,3,4,5). В СССР также были разделены изотопы церия, неодима, самария, эрбия и

-2-

лютеция с использованием чистых исходных веществ. Действительно, большой опыт разделения изотопов электромагнитным способом показывает, что одним из основных требований к рабочему веществу является химическая чистота, в частности – отсутствие примесей, резко отличающихся от него по своей упругости пара.

Но трудности получения значительных, иногда килограммовых, количеств и высокая стоимость чистых редкоземельных элементов, особенно малораспространенных, сильно ограничивала бы возможность разделения и использования их изотопов.

Однако, в некоторых случаях требованиями к чистоте исходного рабочего вещества мы считаем возможным и даже целесообразным поступиться. Действительно, при разделении изотопов ценных или труднодоступных веществ большое внимание приходится уделять устранению или сокращению потерь дорогих материалов. Если учесть весь комплекс работ, включающий в себя подготовительные химические операции и регенерацию неразделенного вещества, оседающего на деталях разделительной аппаратуры, подчас кажется рациональной замена труднодоступных чистых индивидуальных веществ значительно более дешевыми их концентратами. Кроме того, при достаточно большой разности масс изотопов разделяемого и сопутствующих элементов одновременно достигается и разделение смеси на отдельные, индивидуальные, элементы.

Существенным недостатком такого метода работы является то, что приходится считаться с неизбежным загрязнением выделяемого изотопа изобарами или изотопами других элементов, близких по массе. Но и в этом случае применение концентратов может оказаться оправданным, что мы и попытаемся показать на примере разделения изотопов некоторых редкоземельных элементов.

Удачное взаимное расположение изотопов отдельных редкоземельных элементов (рис. I) позволяет не прибегать к полной очистке исходного вещества от сопутствующих редкоземельных элементов. После завершения процесса электромагнитного разделения возникает сравнительно простая задача химического разделения относительно несложных смесей (в основном бинарных и тройных), осуществляемая с помощью хорошо известных методов. Так как весовые количества таких смесей для каждого из выделяемых изотопов будут в десятки раз меньше, чем исходного вещества, то подобная очистка представляет собой чисто лабораторную операцию, в то время как приготов-

-3-

ление необходимой порции чистого рабочего вещества потребовало бы работы на ионнообменных установках промышленного типа и увеличило бы стоимость конечных веществ. Следует заметить, что и при использовании сравнительно чистых рабочих веществ остающиеся в них незначительные примеси могут иногда привести к большим изобарным загрязнениям малораспространенных изотопов и также сделать неизбежной их последующую очистку.

Вредное влияние примесей на равномерность испарения рабочего вещества в этом случае выражена значительно слабее из-за близости упругостей паров хлоридов различных редкоземельных элементов. Однако, при испарении концентратов из тиглей ионных источников мы наблюдали все же некоторую фракционировку. Об этом можно было судить по изменению ионного спектра.

Например, при масс-спектрометрическом исследовании состава ионного спектра неодимового концентрата были получены следующие данные (табл. I).

Таблица I

Изменение ионного спектра неодимового концентрата во времени

(испарено 100 мг хлорида)

Ион	Доля суммарного ионного тока в %	
	В начале испарения	В конце испарения (через 1½ часа)
$\text{La}^+$	19,3	2,2
$\text{Pr}^+$	8,4	0,7
$\text{Nd}^+$	56,2	9,0
$\text{Sm}^+$	15,5	83,9
$\text{Eu}^+$	нет	4,2

-4-

Появление в спектре в конце испарения четких линий ионов  $Eu^{151}$  и  $Eu^{153}$ , отсутствовавших в начале испарения<sup>x)</sup>, показывает возможность использования происходящей фракционировки для выделения изотопов очень малораспространенных элементов.

В этом сообщении мы постараемся подтвердить возможность использования концентратов редкоземельных элементов при электромагнитном разделении изотопов двумя примерами - разделения изотопов гадолиния из его 63% концентрата и неодима из концентратов различного состава. Первый был нами получен от промышленности и представлял собой полуупродукт в производстве чистого гадолиния. Концентрат неодима был приготовлен в нашей лаборатории из отходов производства "Мишметалла". Основная масса церия предварительно удалялась броматным методом. Далее производилась обычная дробная кристаллизация двойных нитратов редкоземельных элементов и магния.

Рабочими веществами как и в прежних работах служили безводные хлориды, получавшиеся выпариванием соответствующих солянокислых растворов и окончательным обезвоживанием в токе хлористого водорода при 500°C.

#### Описание установок и режимов работы

Разделение изотопов неодима проводилось на установке с радиально-симметричным магнитным полем, обладающей повышенной дисперсией (6) и на большой установке с плоско-параллельным магнитным полем (7).

#### Основные данные установок

Установка	Угол фокусировки ионного пучка	Дисперсия на 1% $\Delta m/M$	Стабильность (в %)		Радиус нулевой траектории (мм)
			магнитного поля	электр. поля	
Радиальная	225°	20	0,005	0,01	1300
Плоскопарал.	180°	9	0,02	0,03	900

x) В исходном концентрате присутствие европия спектрофотометрически также не было обнаружено.

-5-

Для разделения изотопов редкоземельных элементов применялись газоразрядные ионные источники с выходной щелью  $100 \times (1 \div 1,5) \text{ мм}^2$  на радиальной установке и  $180 \times 2 \text{ мм}^2$  на большой установке.

Горение дуги на хлоридах редкоземельных элементов было нестабильным вследствие активации катода. Для устранения колебаний в катодном блоке были сделаны небольшие изменения.

Типичные режимы ионных источников в процессе разделения и величины токов на приемник даны в таблице 2.

Таблица 2

Элемент	Содержание элемента в исходном веществе	Дуга		Напряжение		Ионный ток на приемник	КПД источника по току на приемник	Длительность работы источника	Давление в камере
		Ток	Напряжение	Уско- ряющ.	Фоку- си- рующ.				
<u>На радиальной установке</u>									
Неодим	45-55%	0,5	400	29	4	4-6	3-5	10-20	0,1-I
Гадолиний	63%	0,8	400	29	7	4-6	3-8	10-20	0,6-I
<u>На установке с плоскопараллельным</u>									
<u>полем</u>									
Неодим	73%	1,2	200	32	5-6	15-36	4-10	15-40	I,0-I,4
Самарий	98%	0,5	120	30	3-5	10-17	3-8	10-20	0,9-I
Гадолиний	99 %	0,4	200	30	5-8	15-20	3-7	10-20	0,9-I

## Разделение изотопов гадолиния

Разделение изотопов гадолиния из 63% концентрата производилось на электромагнитной установке с радиально-симметричным магнитным полем.

-6-

Для приготовления рабочего вещества использовался концентрат следующего состава:

$Gd_2O_3$	- 63%
$Nd_2O_3$	- 2%
$Sm_2O_3$	- 22%
$Tl_4O_7$	- 4%
$Dy_2O_3$	- 5%
$Eu_2O_3$	- 0,3%
$Y_2O_3$	- 1%

Загрузка безводных хлоридов производилась в суховоздушном боксе в никелевые тигли, порциями по 20-30 г.

В некоторых случаях работа проводилась с малыми (сотни мг) навесками вещества. При этом разряд зажигался в пара. балластного вещества (хлористого церия), и лишь после установления режима в него вводились пары разделляемых хлоридов редкоземельных элементов. Для улавливания более тяжелых молекулярных ионов балластного вещества принимались специальные меры.

Карманы приемников ионов были изготовлены из меди. Разделенные изотопы извлекались из них травлением концентрированной азотной кислотой. Медь количественно удалялась при двух-трехкратном осаждении гидроокисей редких земель аммиаком.

Дальнейшая очистка редкоземельных элементов от посторонних примесей достигалась оксалатным осаждением.

Исходя из относительного содержания в концентрате редкоземельных элементов и природной распространенности изотопов, можно оценить ожидаемую чистоту разделения изотопов гадолиния для идеального случая полного разделения изотопов в электромагнитной установке, в котором пренебрегается возможность загрязнений соседними изотопами.

Такие расчетные данные приведены в таблице 3 для области масс от 152 до 160.

Как видно из таблиц, некоторые изотопы должны сразу получаться практически свободными от загрязнений другими редкоземельными элементами. Значительные изобарные загрязнения будут иметь место для  $Gd^{152}$  ( $Sm^{152}$ ),  $Gd^{154}$  ( $Sm^{154}$ ) и  $Gd^{160}$  ( $Dy^{160}$ ).

-7-

Таблица 3

Элементарный и изотопный состав гадолиниевого  
концентратата в области масс 152-160

Элементарный состав	Изотопный состав			Его содержание
	масса	Общее ее со- держ. %	Изотоп	
				Во фракции с массами 152-160
				Для данной массы
Sm 13,4	152	7,44	Sm <sup>152</sup>	7,28
Eu 0,2			Gd <sup>152</sup>	0,16
Gd 78,6	153	0,19	Eu <sup>153</sup>	0,19
Tb 4,9	154	7,85	Sm <sup>154</sup>	6,16
			Gd <sup>154</sup>	
Dy 2,9			Gd <sup>155</sup>	1,69
	155	11,57		11,57
	156	16,08	Gd <sup>156</sup>	16,08
			Dy <sup>156</sup>	0,005
	157	12,31	Gd <sup>157</sup>	12,31
	158	19,55	Gd <sup>158</sup>	19,54
			Dy <sup>158</sup>	0,006
	159	4,89	Tb <sup>159</sup>	4,89
	150	17,34	Gd <sup>160</sup>	17,20
			Dy <sup>160</sup>	0,14
				0,8

Извлеченные из приемников ионов фракции, содержащие обогащенные изотопы Gd<sup>152</sup>, Gd<sup>154</sup>, Gd<sup>155</sup>, Gd<sup>158</sup> и Gd<sup>160</sup>, были подвергнуты предварительной химической очистке ионообменным способом. Ионообменная смола - Дауэке-50 - применялась в аммонийной форме; элюирование производилось 0,5% раствором этилендиаминетрауксусной кислоты с pH 3,9. Результаты этих операций приведены в таблице 4.

-8-

Таблица 4

Состав изотопически обогащенных фракций  
гадолиния после ионообменной очистки

Обогащ. изотоп	Элементарный состав продук- та до очистки	Фрак- ция	Выход фракции в %	Элементарный состав очищенного продукта (по данным масс-спектро- метрического анализа и спектрофотометрических определений)
$Gd^{152}$	{ Sm ок.87% (Gd ок.13%	I	15	Sm ок.30% <sup>x</sup> ) Gd ок.70%
		II	84	Gd следы Sm 99,9
$Gd^{154}$	{ Sm ок.60% (Gd ок.40%	I	28	Sm следы
		II	72	Sm 88,5% Gd II,3
$Gd^{155}$	{ Sm I,5% Gd 98,5	I	98	Sm- не обнаружен
$Gd^{158}$	{ Gd 97% Tb 3% Dy < 0,1%	I	94	Gd > 99,5% Tb 0,1% Dy << 0,1%
		I	8	Dy ~ 75% Gd > 99,9% Dy < 0,1%
$Gd^{160}$	{ Gd 94% Dy 6%	II	92	

x) Ориентировочные определения.

Как видно из таблицы 3, наряду с изотопами гадолиния удается выделить и изотопы некоторых других элементов ( $Sm^{152}$ ,  $Sm^{154}$ ). Первая фракция, полученная при очистке  $Gd^{160}$ , должна содержать (по расчету) около 75% диспрозия, в основном –  $Dy^{160}$ , что позволяет выделить и этот изотоп. Окончательная очистка фракций  $Gd^{152}$  и  $Gd^{154}$  никаких особых трудностей не представляет и выполняется с помощью хорошо известных методов.

Для характеристики полученного обогащения, в таблице 5

2564-65

-9-

приводятся изотопные составы полученных препаратов.

Таблица 5

Изотопный состав обогащенных препаратов,  
полученных при разделении изотопов гадолиния  
из его 63% концентратата

Обогащ. изотоп	Масса и ее содержание в %									
	I52	I54	I55	I56	I57	I58	I59	I60	I61	I62
Gd <sup>154</sup>	-	56,4	23,8	13,4	6,4	< 0,1	-	-	-	-
Gd <sup>155</sup>	< 0,1	0,5	97,3	1,7	0,5	< 0,1	-	< 0,1	-	-
Gd <sup>156<sup>x</sup></sup>	< 0,1		2,9	95,5	0,2	1,6	< 0,1	-	-	-
Gd <sup>157</sup>	- < 0,1		0,6	1,7	91,4	5,2	-	1,1	-	-
Gd <sup>158<sup>xx</sup></sup>	-	-	-	-	-	97,4	-	2,6	-	-
Gd <sup>160</sup>	-	-	-	-	-	-	-	99,9	-	-
Sm <sup>152</sup>	96	4	менее		0,1					

x) Содержание Sm < 0,1%, Dy < 0,02%.

xx ) -"- Dy < 0,1%.

#### Разделение изотопов неодима

На установке с радиально-симметричным полем использовались концентраты различного состава с содержанием:

La до 15%  
Pr до 5%  
Nd 45-55%  
Sm 15-40%

-10-

Масс-спектрометрический анализ извлеченных из коробок приемника продуктов до их очистки от примесей самария приведем в таблице 6.

Таблица 6

Массовый состав обогащенных препаратов,  
полученных при разделении концентратов  
неодима на установке с повышенной разрешающей способностью

Коробка	Масса и ее содержание в %							Выделен. окисла мг
	I42	I43	I44	I45	I46	I48	I50	
Nd <sup>142</sup>	91,0	4,5	3,3	0,6	0,6	< 0,I		35I
Nd <sup>143</sup>	2,5	91,0	5,8	0,6	0,I	< 0,I		250
Nd <sup>144</sup> + Sm <sup>144</sup>	0,9	3,8	90,2	3,8	1,2	< 0,I	-	515
Nd <sup>145</sup>	< 0,I		2,3	84,6	12,3	0,8	0,I	23I
Nd <sup>146</sup>	< 0,I		0,5	1,2	96,2	1,6	0,5	520
Nd <sup>148</sup> + Sm <sup>148</sup>	-		< 0,I			97,2	2,I	202
Nd <sup>150</sup> + Sm <sup>150</sup>	-		< 0,I		0,3	1,0	98,7	275

4864-25

Примечание. Прием изотопов с массой I47 не производился. В выделенных продуктах изотопы с этой массой не обнаружены.

Содержание самария в обогащенных образцах неодима, по данным спектрофотометрических измерений, составляло:

в образцах	Nd <sup>142</sup> и Nd <sup>143</sup>	0,2%
в образце	Nd <sup>145</sup>	0,3%
"	Nd <sup>146</sup>	0,7%
"	Nd <sup>144</sup>	4% x)
"	Nd <sup>150</sup>	31% x)
"	Nd <sup>148</sup>	40% x)

Разделение изотопов неодима на больших электромагнитных

x) Наложение изобаров.

-II-

установках проводилось на ионных токах, составлявших в среднем 20 Ма. Загрузка хлоридов редкоземельных элементов в ионный источник достигала 100-110 г.

Приемник ионов был рассчитан на прием изотопов как неодима, так и самария и европия и, в соответствии с этим, имел 13 коробок.

Концентрат, примененный для разделения изотопов неодима на этой установке, имел следующий состав:

$$\begin{aligned} La_2O_3 & - 8\% \\ Pr_6O_{11} & - 7\% \\ Nd_2O_3 & - 74\% \\ Sm_2O_3 & - 9\% \\ CeO_2 \} & \\ Eu_2O_3 \} & - 2\% \\ Gd_2O_3 \} & \\ Tl_4O_7 \} & \end{aligned}$$

Элементарный и изотопный состав концентрата в области масс 141-154 проведен в таблице 7.

Таблица 7

Элементарный и изотопный состав неодимового  
концентрата в области масс 141-154

Элементарный состав	Изотопный состав				
	Масса	Общее ее содержа- ние	Изотоп	Его содержание во фракции с массами 141-154 %	В данной массе
I	2	3	4	5	6
Pr 8%	I41	7,88	$Pr^{141}$	7,88	100
	I42	22,31	$Nd^{142}$	22,31	100
Nd 82%	I43	10,03	$Nd^{143}$	10,03	100
Sm 10%	I44	19,96	$Nd^{144}$	19,63	98
	I45	6,82	$Sm^{144}$	0,33	2
			$Nd^{145}$	6,82	100

-12-

I	2	3	4	5	6
	I46	I2,7I	Nd <sup>146</sup>	I2,7I	I00
	I47	I,30	Sm <sup>147</sup>	I,30	I00
	I48	5,82	Nd <sup>148</sup>	4,70	8I
			Sm <sup>148</sup>	I,I2	I9
	I49	I,40	Sm <sup>149</sup>	I,40	I00
	I50	5,36	Nd <sup>150</sup>	4,6I	88
			Sm <sup>150</sup>	0,75	I2
	I52	2,66	Sm <sup>152</sup>	2,66	I00
	I54	2,03	Sm <sup>154</sup>	2,03	I00

Своеобразным свойством хлоридов таких элементов, как самарий, европий, иттербий, для которых характерно наличие двухвалентного состояния, является возможность изменения состава при испарении хлоридов за счет восстановления материалом тигля. При испарении чистого треххлористого самария из тиглей, изготовленных из нержавеющей стали, в ионном спектре всегда обнаруживались интенсивные линии  $Fe^{+}$ . Неиспаренный остаток всегда составлял не менее 40-50% и представлял собой  $SmCl_2$ . Лучше испарение происходит из никелевых тиглей, но и в этом случае заметно восстановление

$Sm^{III}$  в  $Sm^{II}$ . Поэтому следовало ожидать заметного различия в составе исходного и испаренного вещества при работе с концентратом неодима, содержащим значительные количества самария. Если судить по ориентировочным определениям химического состава первичных продуктов, извлеченных из приемников ионов, то при работе с концентратом происходит явное их обеднение самарием. Если главной задачей (как в нашем случае) является разделение изотопов неодима - это выгодно. Если же необходимо выделять изотопы всех элементов, присутствующих в концентрате, тигель следует изготавливать из других материалов, лишенных восстановительных свойств.

Изобарные смеси неодима и самария имеются лишь для изотопов с массами I44, I48, I50. Однако следует считаться с загрязнениями изотопов другими близкими по массе изотопами. Из-за обилия линий

286475

-13-

в спектре масс, изотопный анализ первичных обогащенных препаратов был затруднителен и выполнялся, как правило, только для фракций, в которых ожидались лишь небольшие загрязнения (таблица 8). Все же остальные препараты анализировались спектрофотометрически, очищались с помощью ионного обмена и только после этого подвергались обычному массспектрометрическому анализу.

Так как веса отдельных фракций не превышали обычно 4–5 г, то их очистка не представляла больших затруднений. Для малых количеств (до 1–1,5 г по  $R_2O_3$ ) использовались колонки с внутренним диаметром 11 мм и высотой слоя смолы 50 см, наполненных смолой в

$NH_4$ -форме с размером частиц +140–200 меш. Для очистки мы использовали главным образом смолу КУ-2, в нескольких случаях была использована смола Дауэкс 50. Режимы работы для обеих смол были одинаковыми, и какой-либо разницы в поведении их замечено не было. Для промывания применялся 0,25%-ный раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты (рН 4,05). Скорость промывания – 0,3 мл/см<sup>2</sup> мин. Вытекающий раствор отбирался фракциями по 100–500 мл. Выделение было четким, и обычно 85–90% исходного вещества получалось с чистотой 99,9%. Смешанные фракции подвергались дополнительной очистке на колонках меньшего размера.

Для очистки изотопов весом более 1,5 г. использовались ионообменные колонки диаметром 20 мм и высотой 80 см. Смола КУ-2 в аммонийной форме, зернение 70–100 меш. Режимы промывания и промывающий раствор были те же, что и для малых колонок.

Таблица 8

Изотопный и химический состав обогащенных препаратов неодима и самария, полученных при использовании неодимового концентрата на большой электромагнитной установке

Коробка	Масса и ее содержание в %													Химич. загрязнения, %
	I42	I43	I44	I45	I46	I47	I48	I49	I50	I51	I52	I53	I54	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	12	13	14	15
I42	98,2	5,4	1,4	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1

-I4-

	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II	I2	I3	I4	I5
143	I,2	95,4	2,4	0,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,I
145	I,I	I,9	3,0	92,0	I,9	I,I	-	-	-	-	-	-	-	-	0,I
146	-	0,2	0,5	I,I	97,8	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,I
147	5,4	3,0	5,I	2,9	I9,8	39,9	2I,5	-	2,4	-	-	-	-	-	55
149	x)	-	-	-	-	0,6	0,7	90,7	4,2	2,0	I,8	-	-	5,59	
152			0,I			0,5	0,3	0,5	0,4	-	97,0	-	I,3	0,I	

x) После химической очистки.

### В и в о д ы

Приведенные в докладе результаты показывают возможность и целесообразность разделения изотопов редкоземельных и малораспространенных элементов, используя в качестве исходного вещества не чистые элементы, а более доступные концентраты.

Такая методика позволяет существенно уменьшить затраты на исходное вещество и сократить общий объем химико-технологических работ.

При использовании концентратов возможно также одновременное разделение изотопов сопутствующих элементов.

Разделение изотопов редкоземельных элементов в настоящее время продолжается. Доклад следует рассматривать как предварительное сообщение.

### Л и т е р а т у р а

- 1. Keim, Nucleonics, 10, № 8, 29-31 (1952)
- 2. Keim, J.Appl.Phys., 24, 1255-61 (1953)
- 3. Keim, Nature, (London), 175, 98-101 (1955)
- 4. Weamer B. Electromagnetically enriched Isotopes and mass Spectrometry (ed.M.L.Smith), p 80-82, London, 1956
- 5. Dawton, Smith. Quarterly Rev., London, Chem.Soc., 1955, № 1, 1-22.

-15-

6. Арцимович Л.А., Щепкин Г.Я., Жуков В.В., Маков Б.Н., Максимов С.П., Малов А.Ф., Никуличев А.А., Панин Б.В., Брежнев Б.Г. Атомная энергия, 1957, З, № 12, 483-491
7. Золотарев В.С., Комар Е.Г. "Разделение изотопов на электромагнитных установках в Советском Союзе". Доклад, представленный на II Женевскую конференцию по мирному использованию атомной энергии, 1958 г.

Pic. 1

Jan. 2864 - 75